Ueber das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und dessen Derivate

von Richard Pasternack

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock • 1900

Ueber das

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol

und dessen Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Richard Pasternack

aus Lübben.

ACAD. LOND. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Prof. Dr. Stoermer.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Mit dem Kollektivnamen Azole bezeichnet man eine Reihe von Körperklassen, die sämtlich einen fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ring besitzen, und die sich von einfacher zusammengesetzten fünfgliedrigen Körpern, wie Pyrrol, Thiophen und Furan ableiten lassen.

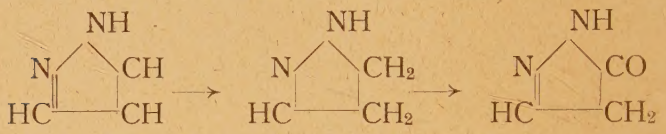
Die wichtigsten dieser Azole sind die Pyrazole, die man sich aus dem Pyrrol durch Ersatz einer der Imidgruppe benachbarten Methingruppen durch Stickstoff entstanden denken kann.

Pyrrol Pyrazol

Die Pyrazole teilt man in drei Klassen:

1. Pyrazole mit freier Imidgruppe,
2. alkylsubstituierte Pyrazole, die aus den vorigen mit Jodalkyl entstehen und
3. phenylsubstituierte Pyrazole, welche man aus Phenylhydrazinen erhält.

Bei der Reduktion gehen die Pyrazole, speziell die phenylsubstituierten Pyrazole durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff in Pyrazoline über; aus diesen kann man durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen gegen ein Sauerstoffatom eine neue Körperklasse, die Pyrazolone ableiten:



Pyrazol Pyrazolin Pyrazolon

Die Bezeichnung der Pyrazolderivate geschieht nach einem Vorschlag von Knorr[1] in der Weise, dass man das Stickstoffatom der Imidgruppe mit 1 und die anderen Ringglieder über N fortfahrend mit 2, 3, 4 und 5 bezeichnet.

Dargestellt werden die Pyrazole, wie ich bereits erwähnt habe, aus Phenylhydrazinen, so z. B. das Phenylpyrazol aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin. Das zuerst dargestellte Pyrazolderivat ist der Diphenylmethylpyrazolcarbonsäureester, den L. Knorr und A. Blank[2] durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf Phenylhydrazin gewonnen haben. Auch aus Pyrazolinen und Pyrazolonen hat man Pyrazole zurückgewonnen. Die Darstellbarkeit von Halogen-, Nitro-, Amido-Pyrazolen, Pyrazolsulfosäuren und Pyrazolcarbonsäuren beweist die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen.

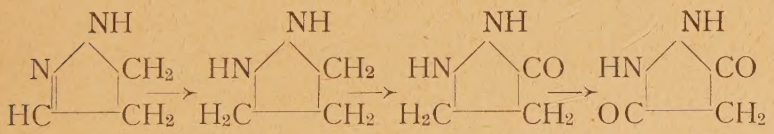
Die nächste Körperklasse, die Pyrazoline, erhält man durch Reduktion der Pyrazole mit Natrium und

[1]) Ann. 238, 137 ff.
[2]) Ber. XVIII, 311.

Alkohol oder durch Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Aldehyde oder Ketone.

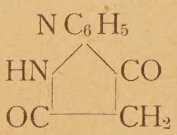
Die am längsten bekannten Derivate des Pyrazols sind die Pyrazolone, die aus Acetessigester und Phenylhydrazinen gewonnen werden. Der wichtigste Vertreter dieser Klasse ist das von L. Knorr[1] hergestellte Fiebermittel Antipyrin, das man durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenymethylpyrazolon oder durch Condensation von Methylphenylhydrazin mit Acetessigester erhalten kann.

Durch weitere Reduktion des Pyrazolins gelangt man zum Pyrazolidin, aus dem durch Ersatz von je zwei Wasserstoffatomen durch ein Sauerstoffatom Körper entstehen, die dem Pyrazolon analog sind, und die man als Pyrazolidone bezeichnet:



Pyrazolin Pyrazolidin Pyrazolidone

Als ein Derivat der letzten Art betrachteten Michaelis und Burmeister[2] eine von ihnen aus Phenylhydrazin und Chlormalonsäureester gewonnene Verbindung, die sie als 1 Phenyl-3, 5 pyrazolidon bezeichneten.



---

[1]) Ann. 238, 137 ff

[2]) Ber. XXV, 1502.

A. Michaelis und H. Röhmer[1] erhielten später durch Behandeln dieses Körpers mit Phosphoroxychlorid je nach der Temperatur Phenylchlorpyrazolon oder Phenyldichlorpyrazol. Aus diesem Verhalten und aus der Art der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die trimethylierte Verbindung[2] wurde später erwiesen, dass dieser Körper nicht als 1 Phenyl 3, 5 pyrazolidon, sondern richtiger als 1 Phenyl-3-hydroxyl-5 pyrazolon aufzufassen ist.

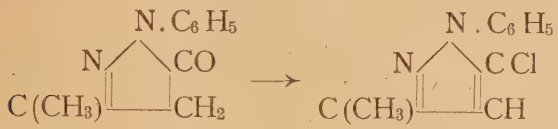
Dieselben Chemiker liessen nun auch das Phosphoroxychlorid auf andere Pyrazolone einwirken. So erhielten sie[3] aus dem Knorr'schen 1 Phenyl-3 methyl-5 pyrazolon ein Phenylmethylchlorpyrazol, aus dem 1 Phenyl-3-4-dimethyl-5-pyrazolon,[4] einem Isomeren des Antipyrins, und Phosphoroxychlorid ein 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5 chlorpyrazol. Es lag danach nahe, auch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das Antipyrin selbst zu erforschen.

Der Mechanismus dieser Reaktionen ist bei allen angeführten Beispielen derselbe und läuft darauf hinaus, dass das Sauerstoffatom der Pyrazolone mit einem Wasserstoffatom zusammen austritt und dass an das Kohlenstoffatom 5, an dem vorher Sauerstoff gebunden war, jetzt ein Atom Chlor tritt. In dieser Weise wirkt das Phosphoroxychlorid z. B. auf das erwähnte 1 Phenyl-3-methyl-5 pyrazolon. Die Kohlen-

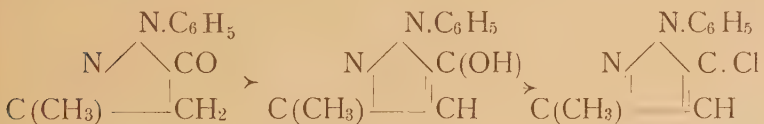
---

[1]) Ber. XXXI, 2907.
[2]) Ber. XXXI, 3133.
[3]) Ber. XXXI, 2907.
[4]) Ber. XXXI, 3193.

stoffatome 4 und 5, die vorher durch eine einfache Bindung an einander gereiht waren, werden dadurch doppelt gebunden.



Man kann sich den Verlauf der Reaktion auch so erklären, dass die Pyrazolone bei der hohen Temperatur sich zunächst in ihre Isoformen umlagern. An demselben Beispiel würde hierbei eins der zwei Wasserstoffatome vom Kohlenstoffatom 4 zum Sauerstoff, der am Kohlenstoffatom 5 gebunden ist, hinzutreten und mit diesem Hydroxyl bilden. Die Kohlenstoffatome 4 und 5 würden auch hier statt der einfachen eine doppelte Bindung erhalten. Durch Substitution des Hydroxyls durch Chlor käme man zu demselben Resultat wie oben.



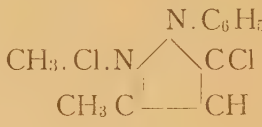
Pyrazolon — Pseudoform des Pyrazolons — Pyrazol.

Das Phosphoroxychlorid wird durch den freigewordenen Sauerstoff und Wasserstoff bezw. das Hydroxyl in Metaphosphorsäure übergeführt, und der Überschuss desselben durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in viel Wasser zersetzt.

$$POCl_3 + 3\,H_2O = PO_4H_3 + 3\,HCl.$$

Bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Antipyrin hatten A. Michaelis und H. Röhmer[1] schon gefunden, dass zwei Reaktionsprodukte entstehen: ein fester, in Wasser leicht löslicher, gut krystallisierender Körper und in bedeutend geringerer Menge ein farbloses Öl, dem, nach einer Chlorbestimmung, die Formel eines Phenyldimethylchlorpyrazols zugeschrieben wurde.

Mir wurde die Aufgabe, diese Reaktionsprodukte und deren chemisches Verhalten näher zu untersuchen. Die vollständige Analyse zeigte, dass das Hauptprodukt dieser Reaktion, der feste Körper das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols von folgender Formel ist:



Das nebenbei entstehende Öl wurde als das diesem Chlormethylat zu Grunde liegende Chlorpyrazol erkannt. Es kann auch aus der festen Verbindung durch Abspaltung von Chlormethyl beim Erhitzen erhalten werden und fernerhin durch Erhitzen von 1 Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Phosphoroxychlorid.

Die Umsetzung des Antipyrins mit Phosphoroxychlorid beruht, wie folgende Gleichung zeigt,

[1]) Ber. XXXI, 3193.

auf Austausch des Sauerstoffatoms gegen zwei Atome Chlor:

$C_{11}H_{12}N_2O \longrightarrow C_{11}H_{12}N_2Cl_2$

Antipyrin — Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols.

Im Verlaufe der Reaktion zerfällt ein Theil des Chlormethylats in folgender Weise:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 = C_{10}H_9C_2Cl + CH_3Cl$$

Chlorpyrazol.

Andrerseits ist das 1 Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol auch leicht wieder in sein Chlormethylat umzuwandeln. Beim Erhitzen desselben mit Jodmethyl im Schiessrohr erhält man ein Jodmethylat, das beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Chlorsilber wieder in das Chlormethylat zurückverwandelt wird. Durch Analysen wurde die Identität des auf verschiedene Weise hergestellten Körpers bewiesen.

Anders verhält sich das 1 Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol bei der Einwirkung von Jodäthyl. Es wird hier nicht einfach Jodäthyl angelagert, sondern durch das Jod eines zweiten Moleküls Jodäthyl wird das Chlor des Chlorpyrazols unter Freiwerden von Chloräthyl ersetzt.

$$C_{10}H_9N_2Cl + 2\,C_2H_5J =$$
$$C_{10}H_9N_2J, C_2H_5J + C_2H_5Cl.$$

Durch Erhitzen kann man aus diesem Jodäthylat das entsprechende Jodpyrazol, genau wie oben aus dem Chlormethylat das Chlorpyrazol, isolieren.

Das Phenylmethylchlorpyrazol ist sehr reaktionsfähig. Beim Behandeln mit Brom entsteht ein Tri-

bromid von der Formel: $C_{10}H_8BrN_2Cl,Br_2$, bei dem ein Atom Brom substituiert ist und zwei Atome Brom angelagert sind. Behandelt man diese Verbindung mit Natronlauge, so gelangt man durch Fortnahme der angelagerten Bromatome zu einer Monobromverbindung: $C_{10}H_8BrN_2Cl$.

Ebenso wie Brom wirkt auch Chlor sehr leicht auf das Phenylmethylchlorpyrazol ein. Durch direktes Einleiten von Chlor in das Pyrazol erhält man die der Bromverbindung entsprechende Chlorverbindung. Diese Darstellungsweise zeigt aber den Übelstand, dass ausser der Monochlorverbindung $C_{10}H_8ClN_2Cl$ auch ein Trichlorid $C_{10}H_7Cl_2N_2Cl$ entsteht, das von der ersten Verbindung schwierig zu trennen ist.

Rein erhält man die Monochlorverbindung durch Erhitzen des Phenylmethylchlorpyrazols mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Schiessrohr.

Diese Halogenderivate sind in concentrierter Salzsäure löslich. Sie sind schwache Basen und verbinden sich mit Jodmethyl, jedoch so, dass ein Atom Chlor gegen Jod ersetzt wird.

Dampft man die wässerige Lösung des Chlormethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols mit verdünnter Natronlauge ein, so wird das Antipyrin glatt wieder zurückgebildet.

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2\,NaOH = C_{11}H_{12}N_2O + 2\,NaCl + H_2O.$$

Ähnlich ist das Verhalten des Chlormethylats gegen Silberoxyd. Beim Schütteln der wässrigen Lösung des Chlormethylats mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht ein Filtrat, das alkalisch reagiert und

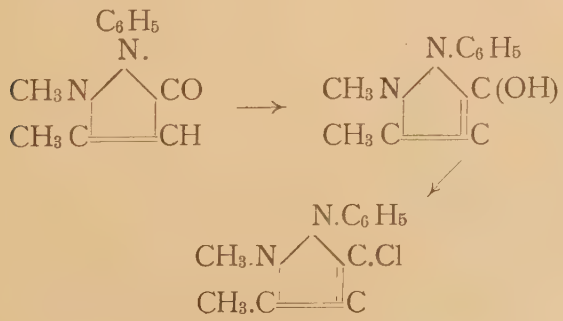
durch Zusatz von Salzsäure bis zur Neutralisation das Chlormethylat zurückbildet. In der Lösung ist das Methylhydroxyd des Phenylmethylchlorpyrazols enthalten: $C_{11}H_{12}N_2Cl(OH)$. Beim Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade verschwindet nach und nach die alkalische Reaktion und es hinterbleibt reines Antipyrin, gemischt mit dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols. Der chemische Vorgang dabei ist folgender: Ein Molekül des Methylhydroxyds zersetzt sich zunächst unter Bildung von Antipyrin und Salzsäure:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl(OH) = C_{11}H_{12}C_2O + HCl.$$

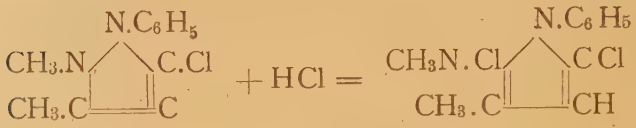
Die freigewordene Salzsäure wirkt dann auf ein zweites Molekül des Methylhydroxyds so ein, dass sich unter Abscheidung von Wasser das Chlormethylat zurückbildet:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl(OH) + HCl = C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + H_2O.$$

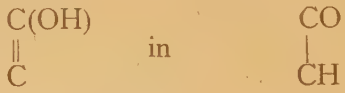
Die oben beschriebene Bildung des Chlormethylates des 1-Phenyl-3-methyl-5 chlorpyrazols aus Antipyrin und seine Zurückverwandlung in das Ausgangsprodukt lässt sich mit Hülfe der Konstitutionsformeln derart erklären, dass sich zunächst Salzsäure und Phenyldimethylchlorpyrazol bildet:



An dieses Phenyldimethylchlorpyrazol würde sich dann die Salzsäure derartig anlagern, dass das Chloratom an die Stelle 2 zum Stickstoff und das Wasserstoffatom an die Stelle 4 zum Kohlenstoff träte:

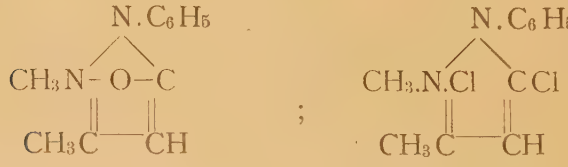


Die Einwirkung des Alkalis könnte man nach diesen Gleichungen rückwärts so erklären, dass zunächst Salzsäure abgespalten wird und darauf Hydroxyl das am Kohlenstoff 5 gebundene Chlor ersetzt. Durch leichte Umlagerung der Gruppen:



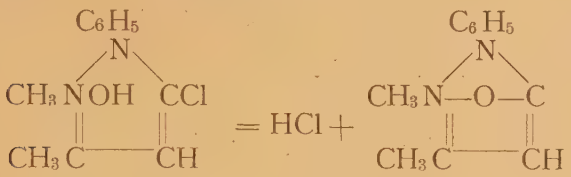
kann so Antipyrin zurückgebildet werden.

Viel leichter als nach dieser gewöhnlichen Formel des Antipyrins können diese Reaktionen nach der sogenannten Phenolbetaïnformel, die bereits von Knorr[1] in Erwägung gezogen, aber wieder verworfen wurde, erklärt werden. Ein einfacher Vergleich der Structurformel des Antipyrins mit der des Chlormethylats des 1 Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols lässt den Übergang der beiden Körper in einander erklärlich erscheinen:

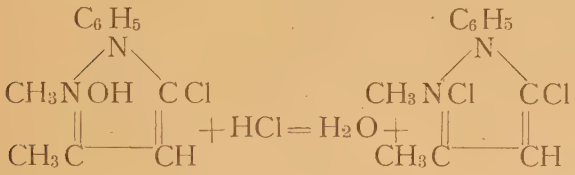


[1]) Annal. 293, 27.

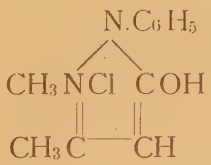
Auch die Bildung des Antipyrins und die Rückbildung des Chlormethylats aus dem Methylhydroxyd lassen sich nach dieser Formel in folgende zwei Gleichungen zusammenfassen:



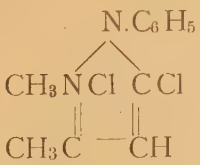
und



Beim Vergleich der Formel des salzsauren Antipyrins



mit der des Chlormethylats des Phenylmethylchlorpyrazols



ist einleuchtend, dass das Chlormethylat ein Abkömmling des salzsauren Antipyrins ist, in welchem das Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist; eine Annahme, die auch durch das chemische Verhalten des Chlormethylats gerechtfertigt scheint. Letzteres giebt in

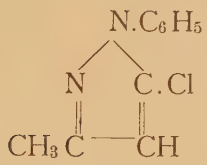
Lösung mit salpetriger Säure eine Grünfärbung und mit Eisenchlorid eine Rötung. Es sind dies Reaktionen, die auch das Antipyrin zeigt und die allerdings beim Chlormethylat weniger intensiv sind.

Beim Behandeln des Antipyrins mit Phosphoroxychlorid bei höheren Temperaturen, z. B. 180 ° bis 200 ° C. entsteht ausser dem Phenylmethylchlorpyrazol und dessen Chlormethylat noch ein phosphorhaltiges Produkt, das in Wasser sehr schwer löslich ist und dem die Konstitution einer Phenylmethylphosphinsäure zugesprochen werden muss.

Dieselbe ist auch darstellbar durch Erhitzen von Phenylmethylchlorpyrazol mit Phosphoroxychlorid und Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol.



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man, wie bereits früher von A. Michaelis und H. Röhmer[1] angegeben, 1 Molekulargewicht 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit $1^1/_2$ Molekulargewicht Phosphoroxychlorid im Schiessrohr 12 Stunden auf 150°—160° C. und giesst das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in eine grössere Menge kalten Wassers, wobei sich die ölartige Verbindung abscheidet. Durch Aufnehmen mit Äther und Destillation der getrockneten Verbindung im luftverdünnten Raum oder auch durch Destillation mit Wasserdämpfen kann das Pyrazol analysenrein erhalten werden. Die Ausbeute entspricht der angewandten Menge Phenylmethylpyrazolon.

Ebenso wie Phosphoroxychlorid wirkt unter denselben Bedingungen und mit fast gleicher Aus-

[1] Ber. XXXI, 2907.

beute Phosphortrichlorid. Es entsteht aber in diesem Falle nebenbei eine grosse Menge amorphen, hellroten Phosphors,[1] der durch Filtration der ätherischen Pyrazollösung von dieser getrennt werden kann.

Genau dasselbe Chlorpyrazol erhält man, wie weiter unten bei der Darstellung des Chlormethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5 chlorpyrazols näher beschrieben werden wird, aus Antipyrin und Phosphoroxychlorid.

Das nach diesen Methoden erhaltene Phenylmethylchlorpyrazol bildet eine ölige, farblose, dickliche Flüssigkeit von spezifischem Geruch. Sie ist auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar und zwar geht sie konstant bei 261° C. über. Der Siedepunkt liegt bei einem Druck von 20 mm bei 148° C. und bei einem Druck von 10 mm bei 134° C. Auch mit Wasserdämpfen ist die Verbindung leicht flüchtig. Ihr specifisches Gewicht ist bei einer Temperatur von 18° C. gleich 1,1999.

Die sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknete und gereinigte Substanz zeigte bei der vollständigen Analyse, dass sie als 1 Phenyl-3-methyl-5 chlorpyrazol und nicht, wie früher von A. Michaelis und H. Röhmer[2] angenommen wurde, als ein Phenyldimethylchlorpyrazol, angesprochen werden muss.

[1]) Die Entstehung des Phosphors lässt sich auf zuvorige Bildung von phosphoriger Säure zurückführen, die dann mit dem überschüssigen Phosphortrichlorid Beireagiert. niedriger Temperatur musste hierbei Phosphoroxyd P_4O entstehen, das aber bei der hohen Temperatur von 150° C unter Abgabe von Sauerstoff an Phosphortrichlorid in amorphen Phosphor umgewandelt wird.

[2]) Ber. XXXI. 3194

Das Phenylmethylchlorpyrazol ist eine schwache Base und vermag sich in mässig konzentrierter Salzsäure aufzulösen, wird aber durch viel Wasser vollkommen wieder abgeschieden. Es ist auch in Äther, Alkohol, Chloroform, Petroläther und Eisessig löslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,2215 g Substanz ergaben 0,5040 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.

II. 0,1885 g Substanz ergaben 0,4300 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 62,33 %	62,05 %	62,29 %
H = 4,67 „	5,04 „	4,87 „

Stickstoffbestimmung:

I. 0,2730 g Substanz ergaben 32,7 ccm feuchten Stickstoff bei 14,5 °C und 772,5 mm Barometerstand.

II. 0,3097 g Substanz ergaben 38,4 ccm feuchten Stickstoff bei 13 °C. und 754 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 14,54 %	14,26 %	14,54 %

Chlorbestimmung:

Die vollständige Zersetzung im Schiessrohr erfolgt erst bei einer Temperatur von 250 °C.

I. 0,2078 g Substanz ergaben 0,1542 g AgCl.

II. 0,2235 g Substanz ergaben 0,1650 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 18,44 %	18,42 %	18,33 %

Salzsaures Salz.

$C_{10}H_9N_2Cl.H,Cl.$

Leitet man in eine ätherische Lösung des Chlorpyrazols trocknes Salzsäuregas ein, so scheidet sich das salzsaure Salz in Form weisser Nadeln aus, die abfiltriert, schnell mit Äther gewaschen und auf einer Thonplatte über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurden.

Die Verbindung ist äusserst hygroskopisch, so dass sie an der Luft sofort zerfliesst unter Bildung von wässriger Salzsäure und Chlorpyrazol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 87—88° C.

Chlorbestimmung.

Das Chlorsilber wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und mit Alkohol gewaschen.

0,2791 g Substanz ergaben 0,1768 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für 1 Cl = 15,50%	15,72%

Platindoppelsalz.

$(C_{10}H_9N_2Cl,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O.$

Versetzt man eine Lösung von Chlorpyrazol in mässig verdünnter Salzsäure mit einer concentrierten Platinchloridlösung, so scheiden sich kleine, rötlichgelbe Krystalle ab, die mit verdünnter Salzsäure gewaschen und auf Thontellern getrocknet wurden. Das Platindoppelzalz bildet schuppenartige Krystalle, die bei 174° C. schmelzen. Es krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser, das es bei 100° C. verliert.

Krystallwasserbestimmung.

0,7792 g Substanz ergaben, bei 100° C. getrocknet, einen Verlust von 0,0384 g H_2O.

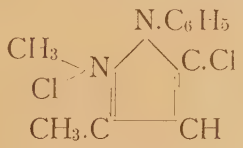
Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 4{,}56\%$	$4{,}79\%$

Platinbestimmung.

0,2211 g Substanz ergaben 0,0512 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$Pt = 23{,}36\%$	$23{,}15\%$

Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.



Bereits in der Einleitung habe ich erwähnt, dass dieses Salz das Hauptreaktionsprodukt von Phosphoroxychlorid und Antipyrin bildet.

Die Herstellung der Verbindung geschieht am besten in folgender Weise: Je 10 g Antipyrin (= 1 Mol.) werden mit 12 g Phosphoroxychlorid ($1^1/_2$ Mol.) in ein Rohr eingeschlossen und 12 Stunden lang im Schiessofen auf 150—160° C. erhitzt. Beim Öffnen der erkalteten Röhren entströmt diesen in ziemlich reichlicher Menge ein mit grüner Flamme brennendes, farbloses Gas, das, in einem Cylinder über Wasser aufgefangen, als Chlormethyl identifiziert werden konnte. Der flüssige Rohrinhalt wird zur Zersetzung

des überschüssigen Phosphoroxychlorids in viel Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich das Phenylmethylchlorpyrazol in Form öliger Tropfen aus und kann durch Ausschütteln mit Äther von der stark sauren, wässrigen Flüssigkeit getrennt werden. Die Salzlösung wird sodann mit concentrierter Natriumcarbonatlösung bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol wiederholt ausgezogen und der Alkohol von den vereinigten Filtraten abdestilliert. Diese Operation wiederholt man nun so oft, bis die ganze Salzmasse in absolutem Alkohol ohne Rückstand klar löslich ist, sodass sie also keine anorganischen Bestandtheile mehr enthält. Die so gewonnene weisse Krystallmasse ist das Chlormethylat des 1-Phenyl-3 methyl-5-chlorpyrazol. Es enthält ein Molekül Krystallwasser und ist für die meisten Zwecke rein genug. In ziemlich grossen Krystallen von vollkommener Reinheit erhält man die Verbindung, wenn man die alkoholische Lösung mit einer genügenden Menge wasserfreien Äthers versetzt. Es scheidet sich zunächst ein flockiger, krystallinischer Niederschlag aus, der zuweilen auch etwas ölig erscheint, der sich jedoch beim längeren Stehen in grosse derbe, durchsichtige Krystalle verwandelt. Dieselben sind hygroskopisch, von kratzend bitterem Geschmack und verwittern allmählich im Vakuum über Schwefelsäure. Bei 100°C. getrocknet, verlieren sie das Krystallwasser und schmelzen dann bei 224°C. Der Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Verbindung liegt bei 116—117°C. Beim

Erhitzen des Salzes für sich spaltet es sich in Chlormethyl und Phenylmethylchlorpyrazol, so dass man dieses auch durch trockne Destillation aus seinem Chlormethylat erhalten kann. Die Substanz ist äusserst leicht in Wasser und Alkohol, ebenso in Eisessig und Chloroform löslich, dagegen nicht in Äther und Petroläther.

Genau dasselbe Chlormethylat erhielt ich, indem ich das Chlorpyrazol mit Jodmethyl durch Erhitzen in sein Jodmethylat (s. d.) umwandelte und dieses mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch gefällten Chlorsilbers zwei Stunden lang am Rückflusskühler kochte. Bei dieser Operation wurde das Jod durch Chlor verdrängt. Aus der filtrierten Lösung erhielt ich in oben beschriebener Weise das Chlormethylat krystallinisch.

Die vollständige Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + H_2O$.

Krystallwasserbestimmung:

1,0400 g Substanz ergaben, bei 100 °C. getrocknet, einen Verlust von 0,0692 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}9\,\%$	6,6 %

Chlorbestimmung

der krystallwasserhaltigen Substanz (das Chlorsilber wurde aus wässriger Lösung gefällt):

0,2462 g Substanz ergaben 0,1335 g AgCl

Berechnet:	Gefunden:
(für 1) $Cl = 13{,}60\,\%$	13,46 %

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1521 g wasserfreie Substanz ergaben 0,3010 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,32 %	53,97 %
H = 4,94 „	5,36 „

Stickstoffbestimmung:

0,2119 g wasserfreie Substanz ergaben 21,2 ccm feuchten Stickstoff bei 15 °C. und 762 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,52 %	11,75 %

Chlorbestimmung:

1. Gesamtchlor. Die Substanz wird durch rauchende Salpetersäure erst bei einer Temperatur von 250 °C. vollständig zerstört.

0,1750 g wasserfreie Substanz ergaben 0,2038 g Ag Cl.

2. Das Chlorsilber wurde aus wässriger Lösung gefällt:

0,1828 g wasserfreie Substanz ergaben 0,1066 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl_1 = 14,61 %	14,47 %
Cl_2 = 29,22 „	28,91 „

Das Chlormethylat ist ein sehr reaktionsfähiger Körper. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchloridlösung eine Rotfärbung und mit salpetriger Säure Grünfärbung, die nach einiger Zeit wieder ver-

schwindet. Die Lösung zeigt ferner folgende charakteristische Reaktionen:[1]

Mit Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure entstehen weisse Fällungen. Eine Lösung des Chlormethylats im Verhältnis 1 : 2000 zeigt in beiden Fällen noch eine Trübung. Kaliumquecksilberjodid giebt einen weissen und Kaliumwismuthjodid einen orangefarbenen Niederschlag, die beide als Trübung noch in einer Verdünnung von 1 : 20000 sichtbar sind. Eine Reaktion in Form eines weissen Niederschlages tritt mit Kaliumcadmiumjodid noch bei einer Lösung von 1 Teil des Chlormethylats in 2000 Teilen Wasser ein.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung entstehen bräunlich gelbe Nadeln, Eisenchlorid verursacht eine rötliche Färbung, und durch Pikrinsäurelösung entsteht ein gelber Niederschlag. Alle drei Reaktionen sind in einer $^1/_2$ %igen Lösung noch wahrnehmbar. — Mit Goldchlorid liefert die Lösung des Chlormethylats bis zu einer Verdünnung von 1 : 2000 gelblichweisse Nadeln und mit Jodjodkalium mit der Lösung von derselben Concentration einen braunroten Niederschlag. Bromwasser verursacht, selbst in einer Lösung von 1 : 20000, noch eine gelbbraune Ausscheidung.

Platindoppelsalz.

$(C_{10}H_9N_2 . Cl\,CH_3)_2\,Pt\,Cl_6$

Dieses Salz wird in Form schmaler Blättchen oder langer Nadeln von gelbrötlicher bis gelbbräunlicher

[1]) Dieselben wurden von Herrn Professor Dr. Kobert gelegentlich von Tierversuchen mit dem Chlormethylat festgestellt.

Farbe erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Chlormethylats mit Platinchloridlösung versetzt. Die Krystalle sind in kaltem Wasser schwierig löslich und lassen sich durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Sie schmelzen bei 218° C.

Platinbestimmung:

0,1863 g Substanz ergaben 0,0437 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$Pt = 23{,}64\,\%$	$23{,}46\,\%$

Golddoppelsalz.

$(C_{10}H_9N_2 . Cl\,CH_3)\,Au\,Cl_4$.

In genau derselben Weise wie das Platindoppelsalz wird diese Verbindung mit Chlorgoldlösung gewonnen.

Die schönen langen, hellgelben Nadeln oder Blättchen zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die vorige Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143° C.

Goldbestimmung:

0,1841 g Substanz ergaben 0,0666 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
$Au = 35{,}99\,\%$	$36{,}17\,\%$

Pikrat.

$C_{10}H_9N_2\,Cl\,CH_3O . C_6H_2(NO_2)_3$.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlormethylats mit Pikrinsäurelösung, so scheidet sich sofort ein feiner gelber Niederschlag aus.

Das Salz ist ebenfalls in kaltem Wasser schwierig löslich. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man sehr schöne, hellgelbe, harte, breite Krystalle, die bei 146° C. schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1224 g Substanz ergaben 17,4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 747 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,08 %	16,13 %

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{10} H_9 N_2 Cl(Cl CH_3), Hg Cl_2$.

Beim Vermischen einer concentrierten Lösung des Chlormethylats mit Quecksilberchloridlösung entsteht eine harzige Ausscheidung, die, auf Thonplatten gestrichen, auch nach längerem Liegen im Exsikkator nicht fest zu erhalten ist. Aus verdünnten Lösungen bildet sich eine milchig-trübe Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit ziemlich grosse, derbe, durchsichtige Krystalle, die das Doppelsalz darstellen, abscheiden. Sie schmelzen unscharf bei 98° C.

Quecksilberbestimmung:

0,2416 g Substanz ergaben 0,1079 g HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 38,91 %	38,49 %

Die Eisessiglösung des Chlormethylats giebt mit Brom ein Perbromid und die wässrige Lösung auf

Zusatz von Jodjodkaliumlösung ein Perjodid. Beide Körper werden weiter unten beim Brom- bezw. Jodmethylat näher betrachtet werden.

Umwandlung des Chlormethylats in Antipyrin.

Dampft man die wässrige Lösung des Chlormethylats mit überschüssiger verdünnter, höchstens 10 %iger Natronlauge[1] auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich nach und nach auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht ab, die beim Erkalten erhärtet und die man dann abheben und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier trocknen kann. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Äther oder am besten durch Destillation im luftverdünnten Raum erhält man die Verbindung analysenrein.

Auf ähnliche Weise erhielt ich den Körper folgendermassen: Die mit verdünnter Natronlauge versetzte wässrige Lösung des Chlormethylats wurde kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert, darauf zur Staubtrockne verdampft. Den Rückstand behandelte ich wiederholt mit absolutem Alkohol. Die vereinigten Filtrate gaben beim Verdunsten des Alkohols eine gelblichweisse Krystallmasse. Diese übergoss ich mit Petroläther und fügte soviel Chloroform hinzu, dass fast vollständige Lösung erfolgte. Beim

[1]) Bei Anwendung von concentrierter Natronlauge bilden sich dunkle, ölige Produkte, und es tritt der intensive Geruch nach Carbylamin auf.

Verdunsten in offenen Krystallisierschalen schieden sich nach einiger Zeit weisse Krystalle aus.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte erwiesen sich als gleichartig. Der Schmelzpunkt lag bei 113° C und der Siedepunkt bei 230° C. unter 20 mm Druck. Sie reagierten mit Eisenchlorid und salpetriger Säure und zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Antipyrin. Als weiterer Beweis sind noch nachfolgende Analysen anzuführen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1858 g Substanz ergaben 0,4778 g CO_2 und 0,0984 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,21 %	70,13 %
H = 6,38 „	5,88 „

Stickstoffbestimmung:

0,1526 g Substanz ergaben 20,3 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 752 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,89 %	15,20 %

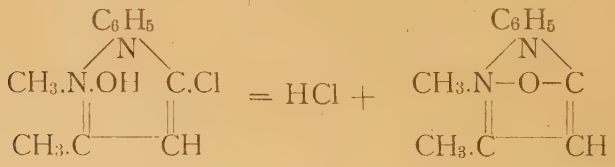
Schüttelt man das Chlormethylat in wässriger Lösung mit einem Überschuss von frischgefälltem Silberoxyd, so erhält man sehr bald ein alkalisches Filtrat, in dem Chlor nicht mehr nachweisbar ist. Es enthält das entsprechende Hydroxyd:

$$C_{10}H_9N_2ClCH_3OH,$$

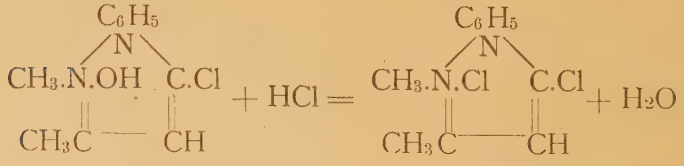
das auf Zusatz von Salzsäure das Chlorid zurückbildet. Dampft man das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so verschwindet allmählich die

alkalische Reaktion und im Rückstand bleibt eine weisse Salzmasse, die ich zunächst für salzsaures Antipyrin hielt, und die auch dieselbe quantitative Zusammensetzung wie das salzsaure Antipyrin hat und die Reaktionen desselben zeigt.

Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, dass ein Gemisch von reinem Antipyrin und dem Chlormethylat, von dem ich ausgegangen war, vorlag. Der chemische Prozess, der hierbei stattfindet, lässt sich mit Hülfe von Strukturformeln sehr leicht erklären. Ein Molekül des Hydroxydes verwandelt sich unter Austritt von Salzsäure in Antipyrin:



Die freigewordene Salzsäure dient nun dazu, um ein zweites Molekül des Hydroxydes in das Chlormethylat des 1 Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols zurückzuverwandeln:



Das Antipyrin wurde durch Auskochen mit Toluol dem Gemisch entzogen und konnte beim Verdunsten der Lösung in krystallinischer Form erhalten werden. Die Verbindung war im luftverdünnten Raum destillierbar. Sie ging bei etwa 230 ° C unter

20 mm Druck rein weiss über und zeigte die charakteristischen Antipyrinreaktionen und dessen Schmelzpunkt.

Stickstoffbestimmung:

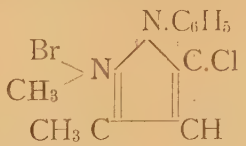
0,1688 g Substanz ergaben 21,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17°C. und 752 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,89 %	14,69 %

Der in Toluol unlösliche Rückstand war leicht als das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols zu identificieren.

Das Chlormethylat des 1 Phenyl-3-methyl-5 chlorpyrazols ist also leicht aus Antipyrin zu erhalten und ebenso leicht wieder in dieses überführbar.

Brommethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.



Zur Herstellung dieser Verbindung brachte ich in ein mit Eismischung gekühltes Schiessrohr 1 Mol.-Gew. Phenylmethylchlorpyrazol uud 1½ Mol.-Gew. Brommethyl und schloss sofort das Rohr. Dieses Gemisch setzte ich 4 Stunden lang einer Temperatur von 100°C. aus, indem ich das Rohr in siedendes Wasser hängte. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einem Hautwerk von langen weissen,

seidenglänzenden Nadeln, die ich mit Äther wusch. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol unter Zusatz von wasserfreiem Äther ist die Substanz rein zu erhalten. Sie ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Äther dagegen nicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 251 ° C.

Brombestimmung:

Das Brom wurde aus wässriger Lösung gefällt.

0,2110 g Substanz ergaben 0,1368 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 27,81 %	27,66 %

Ein Versuch, Bromäthyl an das Phenylmethylchlorpyrazol anzulagern, führte nicht zu dem erwarteten Bromäthylat.

Gleichfalls ohne Erfolg versuchte ich, in den verschiedensten Mengenverhältnissen und bei den verschiedensten Temperaturen Benzylchlorid auf das Chlorpyrazol einwirken zu lassen.

Perbromid.

$C_{11} H_{12} N_2 Cl Br_3$

Ein Perbromid bildete sich, als ich zur Eisessiglösung des Chlormethylats eine gleichfalls mit Eisessig hergestellte Bromlösung hinzufügte. Die breiten goldgelben, schuppenförmigen Krystalle lassen sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmelzen dann bei 136 ° C. Da sie sehr leicht Brom verlieren, musste auf diese Eigenschaft bei der Analyse Rücksicht genommen werden.

Die Ausfällung des Bromsilbers aus der kalt hergestellten alkoholischen Lösung wurde ohne Erwärmen bewerkstelligt.

Brombestimmung:

I. 0,2814 g Substanz ergaben 0,3490 g AgBr.

II. 0,1625 g Substanz ergaben 0,2035 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 53,75 %	52,94 %	53,41 %

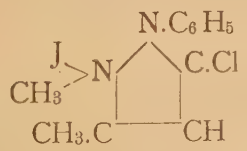
Das Perbromid ist in Wasser unlöslich. Erhitzt man es aber längere Zeit mit Wasser bis zum Sieden, so entsteht schliesslich unter Entweichen von Bromdämpfen eine farblose Lösung, die das einfache Brommethylat enthält, das beim Verdunsten als weisses Salz hinterbleibt. Eine Brombestimmung bestätigte diese Annahme.

Brombestimmung:

0,1952 g Substanz ergaben 0,1260 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 27,81 %	27,54 %

Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.



Beim Erhitzen des Chlorpyrazols mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr bildet sich dieser Körper leicht. Die Ein-

wirkungsdauer betrug 4 Stunden und die Temperatur 100 °C. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Rohrinhalt wird auf einem Filter gesammelt und von anhaftendem Jodmethyl durch Abwaschen mit Äther befreit. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man das Salz in Gestalt ziemlich langer, weisser, glänzender Nadeln, die bei 240 °C. schmelzen. Das Jodmethylat ist im Gegensatz zu den entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen im kalten Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung:

0,2398 g Substanz ergaben 0,1681 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 37,84 %	37,89 %

Die Umwandlung des Jodmethylats in das korrespondierende Chlormethylat habe ich weiter oben bereits erwähnt.

Perjodid.

$C_{11}H_{12}N_2ClJJ_4$

Behandelt man eine wässrige Lösung des Chlormethylats mit überschüssigem Jod, das, in wässrigem Jodkalium gelöst, hinzugegeben wird, so scheidet sich in reichlicher Menge ein dunkler, krystallinischer Niederschlag aus, den ich aus heissem Alkohol umkrystallisierte. Das Perjodid besteht aus dunklen, breiten, jodähnlichen, schweren Blättchen mit grünlichem Oberflächenschimmer. Es ist in Wasser und

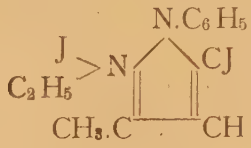
kaltem Alkohol sehr schwer löslich; leichter in heissem Alkohol und in Eisessig. Es giebt ziemlich leicht Jod ab und schmilzt bei 64°C. Zur Analyse wurde die Verbindung in der Kälte mit viel wässriger, schwefliger Säure behandelt, bis eine farblose Lösung entstanden war; diese wurde mit überschüssigem, salpetersaurem Silber, darauf mit Salpetersäure versetzt und auf einem Wasserbad erwärmt.

Jodbestimmung:

0,1464 g Substanz ergaben 0,2045 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 75,30%	75,48%

Jodäthylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazols.



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte ich das Chlorpyrazol mit einem Überschuss von Jodäthyl 6 Stunden lang auf 150°C. im Schiessofen. Nach dem Erkalten erhielt ich Krystalle, die denen der Jodmethylverbindung täuschend ähnlich sahen. Beim Öffnen des Rohres entwich ein farbloses Gas, das mit grüner Flamme brannte und das sich als Chloräthyl ergab. Die Krystalle wurden mit Äther gewaschen und aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Der Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in viel heissem Wasser löst er sich auch erst nach

längerem Kochen. Auch in Alkohol ist er schwieriger löslich als die Jodmethylverbindung. Gereinigt bildet das Jodäthylat lange, weisse Nadeln, die unter Zersetzung bei 240 °C. schmelzen und die etwas hygroskopisch sind. Bei der Analyse stellte es sich heraus, dass die Substanz kein Chlor mehr enthielt. Mit Hülfe eines zweiten Moleküls Jodäthyl war also das Chlor des Chlorpyrazols gegen Jod ersetzt, so dass Chloräthyl gebildet werden konnte. Das eine Jodatom war leicht durch Chlor zu ersetzen.

Jodbestimmung:

1. Das Jodsilber wurde durch direkte Fällung der wässrigen Lösung erhalten.

I. 0,2368 g Substanz ergaben 0,1292 g AgJ.

II. 0,1919 g Substanz ergaben 0,1032 g AgJ.

2. Das Jodsilber wurde durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat auf 200 °C. im Schiessrohr erhalten.

0,1478 g Substanz ergaben 0,1570 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$J_1 = 28{,}82\ \%$	29,27 %	29,08 %
$J_2 = 57{,}63\ \%$	57,44 %	

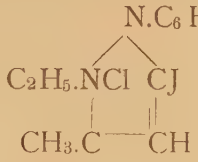
Stickstoffbestimmung:

0,2313 g Substanz ergaben 13,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21 °C. und 747 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 6{,}38\ \%$	6,67 %

Erhitzt man die Jodäthylverbindung in wässriger Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber längere Zeit zum Sieden, so entsteht, durch Verdrängung des am Stickstoff gebundenen Jods durch Chlor das

Chloräthylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazols.



Die Substanz ist im Filtrat enthalten und bleibt beim Eindampfen desselben auf dem Wasserbad als weisses Salz zurück. Aus der alkoholischen Lösung kann es durch Ausfällen mit wasserfreiem Äther krystallinisch erhalten werden. Das Salz schmilzt bei 222°C unter Zersetzung.

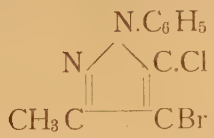
Chlorbestimmung:

0,1577 g Substanz ergaben 0,0666 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,20 %	10,48 %

Versucht man, die Verbindung, analog dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, im luftverdünnten Raum zu destillieren, so spaltet sie sich in Chloräthyl und 1 Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazol, eine dickliche, gelblichbraune Flüssigkeit, die jedoch in zu geringer Menge vorlag, um sie in völlig reinem Zustande zu erhalten.

1-Phenyl-3-methyl-4-Brom-5-chlorpyrazol.



Löst man Chlorpyrazol in Petroläther und fügt Brom in petrolätherischer Lösung im Überschuss hinzu, so scheidet sich unter starkem Erwärmen eine ölige, zähe Masse ab, die beim längeren Reiben mit einem Glasstab allmählich in ein amorphes, gelbes Pulver zerfällt. Dasselbe sammelte ich; reinigte es durch Auswaschen mit Petroläther und brachte es, um es trocken zu erhalten, auf Thonteller in einen Absaugeexsikkator. Die Substanz lässt sich zwar aus Alkohol in schönen Krystallen erhalten, da sie aber beim Umkrystallisieren beträchtliche Mengen Brom verliert, so musste zur Analyse das ungereinigte, direkt gefällte Produkt benutzt werden.

Die Verbindung stellt ein

Perbromid

dar: $C_{10}H_8N_2ClBr_3$

Chlorbrombestimmung:

0,2400 g Substanz ergaben 0,3954 g AgCl + AgBr.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen des AgCl + AgBr im Chlorstrom betrug 0,0758 g.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 55,62 %	56,75 %
Cl = 8,23 „	7,87 „

Zwei Atome Brom sind sehr leicht gebunden und lassen sich aus der alkoholischen Lösung direkt mit Silbernitrat fällen.

Brombestimmung:

0,1510 g Substanz ergaben 0,1311 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$Br_2 = 37{,}08\,\%$	$37{,}12\,\%$

Das Perbromid ist ein leichtes gelbes Pulver, das stark nach Brom riecht und schon beim Liegen an der Luft Brom verliert; aus diesem Grunde war es unmöglich, genauere Analysen zu erhalten. Kocht man diese Verbindung mit Natronlauge, so entsteht ein weisses Öl, indem die beiden angelagerten Bromatome fortgenommen werden. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu einer harten Masse, der die oben formulierte Constitution eines 1 Phenyl-3 methyl-4 Brom-5 chlorpyrazols zukommt. Dieses unterscheidet sich von dem Perbromid durch grosse Beständigkeit. Aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich es in langen, sehr dünnen, weissen, seidenglänzenden und äusserst leichten Nadeln, die bei 56°C. schmelzen. Die Substanz ist in concentrierter Salzsäure noch löslich, wird aber aus dieser Lösung schon durch geringe Mengen Wasser völlig abgeschieden.

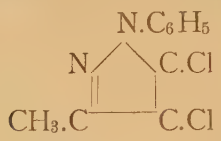
Chlorbrombestimmung:

0,2441 g Substanz ergaben 0,2990 g AgCl + AgBr.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen des AgCl + AgBr im Chlorstrom betrug 0,0400 g.

Berechnet:	Gefunden:
$Br = 29{,}46\,\%$	$29{,}45\,\%$
$Cl = 13{,}07$ „	13,27 „

1 Phenyl-3-methyl-4, 5-Dichlorpyrazol.



Diese Verbindung kann erhalten werden, indem man Chlor in Phenylmethylmonochlorpyrazol einleitet. Da sich aber nebenbei auch das entsprechende Trichlorpyrazol bildet, von dem es nur sehr schwer zu trennen ist, so ist diese Darstellungsweise weniger empfehlenswert als die folgende:

1 Molekül Chlorpyrazol wird mit genau einem Molekül Phosphorpentachlorid in ein Rohr eingeschlossen und 4 Stunden lang einer Temperatur von 120 °C. ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen, so lange ausgewaschen, bis die saure Reaktion vollkommen verschwunden ist und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weisse Nadeln, die bei 55 °C. schmelzen. Der Schmelzpunkt des 4, 5-Dichlorpyrazols fällt also fast mit dem der korrespondierenden Chlorbrom verbindung zusammen, wie überhaupt diese beiden Verbindungen viel Ähnlichkeit besitzen. So löst sich das Dichlorpyrazol gleichfalls noch in concentrierter Salzsäure. Isomer mit dieser Verbindung ist das von Michaelis und Römer[1] hergestellte 1 Phenyl-4-methyl-3, 5-dichlorpyrazol, welches eine unter 16 mm Druck bei etwa 155 °C. siedende Flüssigkeit darstellt.

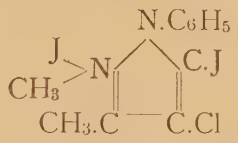
[1]) Ber. XXXI, 3014.

Chlorbestimmung:

0,1560 g Substanz ergaben 0,1987 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 31,28 %	31,42 %

Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-jodpyrazols.



Erhitzt man das 4, 5 Dichlorpyrazol mit überschüssigem Jodmethyl 4 Stunden auf 100—120 ° C., so entsteht obige Verbindung, sodass gleichzeitig Jodmethyl addiert und ein Atom Chlor durch Jod substituiert wird. Aus heissem Wasser oder Alkohol krystallisiert das Jodchlorpyrazol in langen weissen Nadeln, die unter Zersetzung bei 229 ° C. schmelzen.

Jodbestimmung:

Das Jodsilber wurde aus wässriger Lösung gefällt.

0,1588 g Substanz ergaben 0,0800 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 27,53 %	27,76 %

Chlorjodbestimmung:

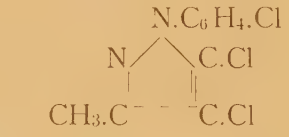
0,1624 g Substanz ergaben 0,2137 g AgCl + AgJ.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen des AgCl + AgJ im Chlorstrom betrug 0,0634 g.

Berechnet:	Gefunden:
J = 55,06 %	54,25 %
Cl = 7,72 „	7,74 „

p-Chlorphenyl-3-methyl-4, 5-dichlorpyrazol.

In trocknes Chlorpyrazol wird solange getrocknetes Chlorgas eingeleitet, bis sich unter starkem Erwärmen eine harte weisse Masse gebildet hat, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol rein erhalten wird. Da im Pyrazolrest für das dritte Chloratom kein Platz mehr vorhanden ist, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass ein Chloratom in die Phenylgruppe eingetreten ist, sodass der Verbindung folgende Constitution zukommt:



Das Trichlorpyrazol besitzt noch schwach basische Eigenschaften, da es sich in concentrierter Salzsäure löst. In verdünntem Alkohol sind die weissen Krystalle schwer, in heissem leichter löslich.

Chlorbestimmung:

0,1120 g Substanz ergaben 0,1838 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
$Cl = 40{,}72\,\%$	$40{,}71\,\%$

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-phosphinsäure.

Wie die beschriebenen Verbindungen gezeigt haben, ist das in Stellung 4 befindliche Wasserstoffatom des Phenylmethylchlorpyrazols leicht durch

Chlor, Brom oder Jod ersetzbar: ebenso leicht kann es auch durch den Phosphinsäurerest substituiert werden. Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Antipyrin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid 12 Stunden lang auf 200 °C. und trägt das Reaktionsprodukt in Wasser ein, so scheiden sich ausser dem Chlorpyrazol mit der Zeit, besonders reichlich aber, sobald man das Chlorpyrazol mit Äther ausschüttelt, grauweisse Krystalle aus, die nach Entfernung der ätherischen Lösung auf einem Filter gesammelt werden können. Die Ausbeute an phosphorhaltiger Substanz erreicht die Hälfte des angewandten Antipyrins. Dieselbe Verbindung lässt sich auch durch Erhitzen des Chlorpyrazols sowie dessen Chlormethylat mit Phosphoroxychlorid während 12 Stunden auf 200 °C. erhalten, wobei zuerst das Oxychlorphosphin

$$C_{10}H_8N_2Cl.POCl_2$$

entsteht, das beim Eingiessen in Wasser in die Phosphinsäure umgewandelt wird.

Die Phosphinsäure schmilzt bei 191 °C. In kaltem Wasser sowie in Äther ist sie sehr schwer löslich. Aus heissem Wasser vermag sie beim Erkalten in derben, schönen, weissen Krystallen auszukrystallisieren. Auch aus Alkohol erhält man die Krystalle durch Zusatz von Wasser. Die Säure ist in Alkalien löslich und kann durch Säuren wieder ausgeschieden werden.

Chlorbestimmung:

Die Substanz muss zur vollständigen Zersetzung mit rauchender Salpetersäure bis auf 250 °C. erhitzt werden.

0,1605 g Substanz ergaben 0,0839 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,04 %	12,98 %

Phosphorbestimmung:

0,2460 g Substanz ergaben 0,1004 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 11,37 %	11,39 %

Silbersalz.

$C_{10}H_8N_2Cl.PO(OAg)_2$.

Verteilt man die Säure in Wasser und bringt sie durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak in Lösung, so scheidet sich beim Versetzen mit Silbernitratlösung ihr Silbersalz als amorphes, weisses Pulver ab, das nach dem Auswaschen und Trocknen in einem dunklen Gefäss aufbewahrt werden muss, da es am Licht bald grau wird. Es ist in wässrigem Ammoniak leicht löslich. Zur Silberbestimmung wurde das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Silberbestimmung:

0,1890 g Substanz ergaben 0,1100 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 44,28 %	43,75 %

Der Phosphor ist in der Phosphinsäure ziemlich fest gebunden, jedoch lange nicht so fest, wie in der Methyl- oder Phenylphosphinsäure. Beim Eindampfen der Säure mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasser-

bad wird sie garnicht angegriffen, von concentrierter Salzsäure werden unter denselben Bedingungen auch nur geringe Mengen zerlegt. Vollständig zersetzt wird die Säure, wenn sie mit concentrierter Salzsäure vier Stunden lang auf 150°C. erhitzt wird. Wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die wässrige Lösung zur Trockne eingedampft, so sind im Rückstand grosse Mengen Phosphorsäure sowohl mit Magnesiamixtur als auch mit molyldänsaurem Ammon nachweisbar. In der ätherischen Lösung ist Chlorpyrazol enthalten, das nach dem Verdunsten des Äthers durch Destillation gewinnbar ist.

Bei der trocknen Destillation zerfällt die Säure in Chlorpyrazol und Metaphosphorsäure:

$$C_{10} H_8 N_2 Cl . PO (OH) =$$
$$C_{10} H_9 N_2 Cl + H PO_3.$$

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auch an dieser Stelle auszusprechen.